明細書

複合材料及びそれを用いた加工方法

5

10

15

25

関連出願の説明

この出願は、米国法111(b)条の規定に基づき2002年12月11日付けで 提出された仮出願第60/432,247号の出願日に関するを米国特許法119 (e)(1)条に規定する利益を主張する米国特許法111(a)条に基づく出願で ある。

発明の技術分野

本発明は、複合材料及びそれを用いた加工方法に関する。例えば砥粒を含むホイールやプレード、ろう付け切削バイト、スローアウェイチップなどの研削、研磨、切削用の複合材、及びそれらを用いた加工方法に関するものである。さらには、固定砥粒方式による半導体ウェハや層間絶縁膜もしくは配線材料等の電子部品を精密研削もしくは研磨する際に使用する研磨用複合材、及びそれを用いた研削用材料又は研磨用材料、並びにそれらを使用した半導体ウェハ等の電子部品の加工方法にも関する。

20 背景技術

近年、半導体デバイスの高性能化にともない電子回路の高集積化、微細化が進んでいる。半導体基板表面に高度な配線構造を構築するには、回路パターンを形成するフォトリソグラフィーの微細化限界、すなわち焦点深度が浅くなるという制約を軽減するため、結像面である半導体基板表面を平坦化する行程が重要なプロセスとなる。

通常使用されている化学的機械的研磨方法による平坦化においては、砥粒を研磨液に分散させたスラリーを研磨パッドに流すと同時に、キャリアに保持された基板を回転させながら研磨する方法がある。例えば絶縁膜研磨用スラリーとしては、二酸化ケイ素(例えば、特開2001-26771号公報(USP6248144)参照。)や酸化セリウム(例えば、特開2001-179610号公報参照。)などを研磨液

に分散させたものがある。これらの方法では、基板を傷つけないために比較的軟質な 研磨パッドが用いられるが、砥粒が研磨パッドに保持されていないことにより研磨速 度が遅いという問題点がある。また、回路パターンを転写した基板を研磨する場合に は、研磨速度が回路配線の間隔により変化し、ディッシングやシニングといった研磨 ムラが発生する難点がある。また、使用済みの砥粒の処理などの問題がある。

5

10

15

20

25

-7

上記半導体基板の平坦化の問題点を解決するための別の方法として、砥粒を固着した回転盤に基板を押し当て回転、摺動させながら研磨する方法がある(例えば、特開平10-329031号公報、特開平11-333705号公報(USP6261162)、特開2001-49243号公報等参照。)。この方法では砥粒が固定されているので研磨速度が比較的速いという利点がある。

しかしながらこのような固定式砥粒による研磨の方法では、研磨時にスクラッチと呼ばれる微小キズが発生する問題や、砥粒の脱落による深い研磨痕が発生する問題がある。これらのキズは回路短絡の原因になるため、デバイスの歩留まりの低下を招きやすい。

半導体デバイスの高性能化を達成するためには、基板表面の研磨の精度を向上させ、 キズや研磨痕の無い基板の提供が必須要件となる。さらに基板のキズだけでなく、デ バイスを構成する層間絶縁膜や回路パターンなども精度良く研磨できる手段が必要 となる。

切削分野においては高硬度材料を砥粒に用いた切削工具により、高能率な高速切削が進んでいる。近年は環境問題から切削液を使用しない乾式切削加工法が増えつつある。この場合、工具はより高温になるため熱伝導性のよい材料が好ましく、熱伝導の特に高いダイヤモンドや立方晶ボロンナイトライドなどの含有率を高めた材料が有利である。特に難削材、その中でもステンレス鋼、耐熱鋼、高硬度鋳鉄、焼結合金、焼入れ鋼などの鉄系難削材には立方晶ボロンナイトライドが最適な砥粒である。結合材となる母材がメタルの場合は安価で高能率なワイヤーカット放電加工が可能だが、絶縁性のセラミックスを母材とする材料では導電性が劣り、工具をカット加工する際には高価なレーザーカット加工機が必要となる。切削工具材料の場合は、導電性を付与し、安価で高能率なワイヤーカット放電加工機で加工できることが望まれる。

発明の開示

10

15

20

本発明者らは研究を行った結果、以下の研磨用複合材及び、その研磨用複合材を使用した砥石、研削材料、研磨材料及び切削工具材料を発明した。さらに、それらの砥石、研削材料又は研磨材料を使用した電子部品の加工方法並びにシリコンの加工方法を発明した。

本発明の研磨用複合材は、炭素繊維を含み、研削、研磨においては摺動性、弾力性、 導電性、熱伝導性及び耐食性に優れているので、砥粒の脱落が抑制され、摩擦抵抗が 低減し、研磨ムラが抑えられ、被研磨面が高平坦化し、高精度の研削若しくは研磨加 工が可能となる。また、本発明の研磨用複合材を用いることにより、切削工具材料に おいては導電性、熱伝導性が向上し、より高速、高能率切削が実現でき、ワイヤーカ ット放電加工が可能となる。これらのことにより安価で能率的な工具加工ができる。 また、本発明の研磨用複合材に使用する砥粒や母材は、特に制限はなく従来公知の 材料を使用することが可能である。好ましくは、砥粒は半導体分野の用途には酸化セ リウム、酸化ケイ素又は酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種であり、鉄系 難削材を切削する工具材料の場合ではボロンナイトライドのうち高圧相のものがよ く、特に立方晶ボロンナイトライドが好ましい。切削工具材の母材はアルミニウムの 酸化物、窒化物、ホウ化物が好ましい。

さらに、本発明の加工方法によれば、シリコンをはじめとする各種電子部品の研削、 研磨加工において、砥粒の脱落が抑制され、摩擦抵抗が低減し、研磨ムラが抑えられ、 被研磨面が高平坦化し、高精度の研削若しくは研磨加工が可能となる。

すなわち本発明は、

- (1) 外径が2~500nm、アスペクト比が5~15000で中心部に中空構造を有する多層構造の炭素繊維と砥粒と母材とを含む研磨用複合材。
- (2) 炭素繊維のBET比表面積が4m²/g以上である前項1に記載の研 25 磨用複合材。
 - (3) 炭素繊維のX線回折における炭素(002)面の面間隔(dang)が0.345nm以下である前項1に記載の研磨用複合材。
 - (4) 炭素繊維のラマン散乱スペクトルにおける1341~1349cm⁻¹のバンドのピーク高さ(1d)と1570~1578cm⁻¹のバンドのピーク高さ

- (Ig) の比(Id/Ig) が1.5以下である前項1に記載の研磨用複合材。
- (5) 炭素繊維が、分岐状気相法炭素繊維を含む炭素繊維である前項1に 記載の研磨用複合材。
- (6) 炭素繊維が、その結晶内に0.01~5質量%のホウ素を含有する 5 前項1に記載の研磨用複合材。
 - (7) 炭素繊維が、研磨用複合材中に2~40体積%含有されてなる前項 1に記載の研磨用複合材。
 - (8) 砥粒が、酸化セリウム、酸化ケイ素、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、ボロンナイトライド、酸化ジルコニウム、ダイヤモンド、及びサファイヤから選ばれる少なくとも1種の材料である前項1に記載の研磨用複合材。

10

20

- (9) 母材が、樹脂、メタル、セラミックスから選ばれる少なくとも1種の材料である前項1に記載の研磨用複合材。
- (10) 樹脂が、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、
- 15 エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、及びベンゾオキサジン樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む樹脂である前項9に記載の研磨用複合材。
 - (11) 前項1に記載の研磨用複合材を成形加工してなる砥石。
 - (12) 前項1に記載の研磨用複合材を用いた研削材料。
 - (13) 前項1に記載の研磨用複合材を用いた研磨材料
 - (14) 前項1に記載の研磨用複合材を用いた切削工具材料。
 - (15) 炭素繊維が、母材中に20~45体積%含有する前項14に記載の切削工具材料。
 - (16) 前項14に記載の切削工具材料を用いたワイヤーカット放電加工 用材料。
- 25 (17) 前項14に記載の切削工具材料を用いるワイヤーカット放電加工方法。
 - (18)前項17に記載のワイヤーカット放電加工方法を用いた切削工具の 製造方法。
 - (19) 前項1に記載の研磨用複合材を用いて、半導体、層間絶縁膜、及

び配線材料から選ばれるし少なくも1種を研削する工程を含む電子部品の製造方法。

- (20) 前項1に記載の研磨用複合材を用いて、半導体、層間絶縁膜、及 び配線材料から選ばれるし少なくも1種を研磨する工程を含む電子部品の製造方法。
- (21) 半導体が、多結晶シリコン、単結晶シリコン、及びアモルファス シリコンから選ばれる少なくとも1種である前項19または20に記載の電子部品の 製造方法。

発明の実施の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

10 まず、本発明の研磨用複合材は、基板、布、粉体などの母材に砥粒と炭素繊維を固着させたものである。研磨用複合材の形態としては、例えば、砥石や切削工具材料のようにバインダー機能を兼ねた母材自身に砥粒と炭素繊維を混合して成型したものや、研磨用プレードのように母材となる金属やセラミック製の基板表面に、バインダーを使用して砥粒と炭素繊維を固着させたもの、あるいは研磨パッドのように不織布からなる母材の表面に、バインダーを使用して砥粒と炭素繊維を固着させたもの等の形態が利用できる。

また、本発明において研削とは、切断を含む部材を削除する加工方法を指し、研磨とは部材表面の凹凸を少なくして表面を滑らかにする加工方法を指し、切削とは部材表面をより深く切り削ることを指すものとする。また、研削材料あるいは研磨材料あるいは切削材料とはこれらそれぞれの加工目的に使用する材料を指す。研削材料、研磨材料あるいは切削材料の具体例を挙げれば、砥石、研磨ホイール、研削プレード、研磨パッド、ドレッサー、切削バイト、スローアウェイチップ、ドリル等が挙げられる。

25 (砥粒)

20

本発明に用いる砥粒の種類としては特に限定されるものではなく、従来から使用されている例えば酸化セリウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、シリコンカーバイド、タングステンカーバイド、ポロンカーバイド、ポロンナイトライド、ダイヤモンド、サファイヤ、有機微粒子などの中から、目的とす

る被加工物の種類に応じて用いることができる。特に、半導体分野の用途には酸化セリウム、酸化ケイ素又は酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。鉄系難削材を切削する工具材料の場合ではボロンナイトライドのうち高圧相のものがよく、特に立方晶ボロンナイトライドが好ましい。

本発明に用いる砥粒の粒径は、研磨材、研削材の場合被加工物の表面仕上げの程度に応じて約0.1~約100μmのものを使い分けることができる。好ましくは約0.3から約50μmの粒径のものがよい。粒径が約0.1μm以下の場合、砥粒の突出部が小さく、研磨速度が非常に遅くなる。一方、粒径が約100μm以上では、研磨速度は速くなるが、被加工物表面の研磨痕数が多くなり、さらに深さが深くなる。また、表面粗さも粗くなる。切削材の場合の砥粒の粒径は約0.05~約30μmがよい。約0.05μm以下では、表面不純物が増えるため焼結性が劣り、約30μm以上では複合体組織が緻密にならず強度が劣る。

本発明に用いる砥粒の添加量としては、砥石にする場合には約3~約30体積%が好ましく、より好ましくは約5~約20体積%がよい。砥粒の添加量が約3体積%以下では研磨速度が遅く、短時間で十分な平坦性を得ることができない。一方、約30体積%以上では樹脂の接着性が低下し、砥粒の脱落が顕著になり、研磨痕数が増大する。

また母材表面に固着させる場合には、砥粒と炭素繊維との体積比が約1対0.5乃 至約1対1程度となるようにするのが好ましい。

20 切削工具の場合には通常砥粒は約40~約90体積%添加されるが、耐摩耗性、熱 伝導性を上げるために好ましくは約65~約90体積%がよい。砥粒の添加量が約6 5%未満では、母材の特性が強く反映され、熱伝導性が悪く、あるいは硬度が低下す るため耐摩耗性が劣ったりする。約90体積%を超えると相対的に剛性の高い砥粒で は母材の均一混合が難しい。

25

5

10

15

(母材)

本発明に用いる母材としては、プラスチックやゴムなどの樹脂、セメントやガラス、 アルミナ、窒化アルミニウム等のセラミックス、純金属や合金などのメタル等が挙げ られ、これらは結合剤(ボンド)としての役割も成しているものであっても良い。ま た母材に砥粒や炭素繊維を固着させる手段は、使用する結合剤(ボンド)の種類によって、レジノイドボンド、メタルボンド、ビトリファイボンド、電着ボンド等が利用できる。母材が結晶質の場合、母材と砥粒、母材同士、砥粒同士の焼結により炭素繊維を粒界に挟むことも可能である。

5 本発明に用いる樹脂としては、特に限定されるものではなく、公知の樹脂を用いることができる。例えば、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリスルホン、エポキシ、不飽和ポリエステル、フェノールなどの熱硬化性樹脂またはナイロン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリアリレートなど熱可塑性樹脂などを用いることができる。さらにそれぞれの樹脂に発泡剤を組み合わせることもできる。また、必要に応じて調泡剤、砥粒の分散、湿潤、濡れ性などを調整するための添加剤、樹脂と砥粒の結合強度を調整するためのカップリング剤などを使用することができ

樹脂を母材とする場合は、樹脂と砥粒及び炭素繊維を混合して圧縮成型して砥石に加工したものであっても良いし、あるいはまた母材となる樹脂製の基板や不織布の表面に、結合剤を用いて砥粒及び炭素繊維を固着させたものであっても良い。

また、金属やセラミックス製の母材表面に砥粒及び炭素繊維を固着させる場合には、メタルボンドが使用できる。メタルボンドとしては、銅、錫、鉄、ニッケル、コバルトやそれらの合金が利用できる。さらに、ピトリファイボンドは約800~約1000℃で焼結した磁器、ガラス質の無機結合剤であり、電着ボンドは電気メッキ法で砥粒を固定するものである。

(炭素繊維)

る。

15

20

25

本発明で使用する炭素繊維は気相法炭素繊維を用いるのが好ましい。気相法炭素繊維は、一般的には、有機遷移金属化合物を用いて有機化合物を熱分解することにより得ることができる。

気相法炭素繊維の原料となる有機化合物は、トルエン、ベンゼン、ナフタレン、エチレン、アセチレン、エタン、天然ガス、一酸化炭素等のガス及びそれらの混合物も 使用可能である。中でもトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素が好ましい。

有機遷移金属化合物は、触媒となる遷移金属を含むものである。遷移金属としては、

周期律表第IVa、Va、VIa、VIIa、VIII族の金属を含む有機化合物である。 中でもフェロセン、ニッケロセン等の化合物が好ましい。

気相法炭素繊維は、上記有機化合物と有機遷移金属化合物を気化して、予め約500~約1300℃に加熱した水素などの還元性ガスと混合し、約800~約1300℃に加熱した反応炉へ供給して反応させて得る。

母材との密着性を上げるために、気相法炭素繊維の表面に付着したタールなどの有機物を除くために不活性雰囲気中で約900~約1300℃で熱処理をおこなうのが好ましい。

さらに母材との密着性を上げるために、酸化性雰囲気中約300~約450℃で熱10 処理を行ったり、炭酸ガスや水酸化カリウムなどにより賦活し、接着面積を上げる方法も利用できる。

気相法炭素繊維の表面積は、振動ミルやジェットミルなどの乾式粉砕、ピーズミルなどの湿式粉砕により上げることもできる。

母材との親和性を上げるために、気相法炭素繊維の表面もしくは全体をフッ素化、 15 酸化などの処理を施してもよい。

また、導電性や熱伝導性などの特性を向上させるために気相法炭素繊維を不活性雰囲気下で約2000~約3500℃で熱処理を行い、結晶を発達させることができる。さらに結晶を発達させ、導電性を向上させるために、気相法炭素繊維に炭化ホウ素 (B $_4$ C)、酸化ホウ素 (B $_2$ O $_3$)、元素状ホウ素、ホウ酸 ($_4$ BO $_3$)、ホウ酸塩等のホウ素化合物と混合して不活性雰囲気下で約2000~約3500℃で熱処理を行なって、炭素結晶中にボロン (B)を約 $_4$ 00~約 $_5$ 5質量%含有する繊維としてもよい。

20

25

使用する熱処理炉は約2000℃以上、好ましくは約2300℃以上の目的とする 温度が保持できる炉であればよく、通常の、アチソン炉、抵抗炉、高周波炉他の何れ の装置でもよい。また、場合によっては、粉体または気相法炭素繊維を押し固めた成 形体に直接通電して加熱する方法も使用できる。

熱処理の雰囲気は非酸化性の雰囲気、好ましくはアルゴン、ヘリウム、ネオン等の 1種もしくは2種以上の希ガス雰囲気がよい。熱処理の時間は、生産性の面からは出 来るだけ短い方が好ましい。特に長時間加熱していると、燒結して固まってくるので 製品収率も悪化する。従って、成形体等の中心部の温度が目標温度に達した後、1時間以下の保持時間で十分である。

本発明に用いる気相法炭素繊維の外径としては約2~約500nmが好ましい。摺動性や導電性などの機能を十分発揮するためにの炭素繊維の分散を均一にする必要があり、繊維の外径としては約10~約300nmがより好ましく、さらに約20~約200nmが一層好ましい。また、気相法炭素繊維は、研磨用複合材表面に分布している割合が多ければ多いほど摺動性が向上する。外径が約5nm未満では研磨用複合材内に炭素繊維を均一に分散させることが困難となり、研磨用複合材に摩擦抵抗のムラが発生して研磨ムラの原因となり、外径が約500nmを越えると研磨用複合材に所望の導電性、熱伝導性を付与するために多量の炭素繊維を添加しなければならなくなり、その結果研磨用複合材の機械的強度が低下し、研磨時に砥粒や炭素繊維の脱落による研磨痕が発生し易くなる。

10

15

20

25

本発明に用いる気相法炭素繊維のアスペクト比としては約5~約15000が好ましい。研磨用複合材中への均一な分散性を容易にするためには気相法炭素繊維のアスペクト比は約10~約100がより好ましい。

アスペクト比が約5未満では繊維という形状的特徴が失われ、研磨用複合材に所望の導電性、熱伝導性を付与することができなくなり、アスペクト比が約15000を越えると繊維が相互に絡み合い、研磨用複合材中に炭素繊維を均一に分散させることが困難となり、その結果砥石に成型直後の砥石表面の平坦性の低下、砥石面内の摩擦抵抗のムラ等が発生し、被加工物の平坦性低下の原因となる。

また、本発明で使用する炭素繊維は、BET比表面積が約4m²/g以上であるものが好ましい。

BET比表面積が約4m²/g未満では母材との接着面積が小さくなり、炭素繊維の捕捉力が低下し、研削、研磨時に研磨用複合材から炭素繊維が脱落してしまい、スクラッチや研磨痕の原因となる。

さらに、本発明で使用する炭素繊維は、X線回折における炭素(002)面の面間隔($d_{0||2}$)が約0. 345nm以下であるものが好ましい。

(d n n 2) 値が約0.345 n m を越えると熱伝導性や摺動性が低下し、研磨時に発生する熱の放熱性が低下し、研磨焼けなどの問題が発生する。

また、本発明で使用する炭素繊維は、ラマン散乱スペクトルの $1341\sim1349$ c m^{-1} のパンドピーク高さ (Id) と $1570\sim1578$ c m^{-1} のピーク高さ (Ig) の比 (Id/Ig) が約1.5以下であるものが好ましい。

ここで、ラマンスペクトルの I d は炭素構造の乱れの増加と対応しているブロード なバンド領域であり、 I g は完全なグラファイト構造と関連づけられる比較的シャー プなバンド領域である。ピークの強度比は、炭素材料の黒鉛化度を示す指標として用いられているが、この強度比をピーク高さ比として示した場合、黒鉛化度が高いほど小さい値となる。

(Id/Ig)の値が約1.5を越えるとグラフェンシート面内の結晶が発達していないため、炭素繊維自体の導電性、熱伝導性が低く、研磨用複合材に所望の導電性や熱伝導性を付与することが困難となる場合がある。

10

15

20

25

本発明で使用する炭素繊維は中心部に中空構造を有する多層構造のものとする。中空構造を有することにより弾力性に富んだものとなり、研磨効率が高まるにもかかわらず研磨痕の発生を抑制することができるようになる。また、多層構造を有することにより潤滑性に富んだものとなり、研磨痕の発生を抑制することができるようになる。このような中心部に中空構造を有する多層構造の炭素繊維は、気相法によって得られる炭素繊維に特有の性質である。

本発明で使用する炭素繊維は分岐状気相法炭素繊維を含むものであっても良い。分 岐状気相法炭素繊維は、外径が極細でありながら分岐部が連通した中空構造を有する 場合が多い。分岐状気相法炭素繊維を研磨用複合材に添加する場合、通常の気相法炭 素繊維に比べて低濃度添加しただけで、効率よく導電や熱伝導ネットワークを形成す ることができる。換言すれば通常の気相法炭素繊維と同濃度の分岐状気相法炭素繊維 を研磨用複合材に添加した場合、より高い導電性、熱伝導性、摺動性、弾力性を得る ことができる。

本発明で使用する炭素繊維は、炭素繊維結晶中に約0.01~約5質量%のホウ素 が含有されていることが好ましい。

炭素繊維中にホウ素が含有されていると、結晶の積層構造が発達するため導電性が 向上する。また、結晶性の発達および結晶面内に取り込まれたホウ素の効果により炭 素繊維の耐食性が向上したり、表面電荷分布が変化し、母材との濡れ性や摺動性が改 善される。これらホウ素を含有する気相法炭素繊維を研磨用複合材に添加することにより、研磨時の摩擦抵抗を減少させ、摩擦熱の発生を抑制することができる。また、 母材との密着性が改善されるため研磨時の炭素繊維の脱落を低減することができる。

本発明の研磨用複合材は、基板、布、粉体などの母材に砥粒と炭素繊維を固着させたものである。研磨用複合材の形態としては、例えば砥石や切削工具材料のようにバインダー機能を兼ねた母材自身に砥粒と炭素繊維を混合して成型したものや、研磨用ブレードのように母材となる金属やセラミック製の基材表面に、バインダーを使用して砥粒と炭素繊維を固着させたもの、あるいは研磨パッドのように不織布からなる母材の表面に、バインダーを使用して砥粒と炭素繊維を固着させたもの等の形態が利用できる。

5

10

15

20

25

研磨用複合材が砥石の形態を取る場合、本発明で用いる炭素繊維の添加量としては、約5~約40体積%が好ましく、約10~約30体積%がより好ましい。添加量が約5体積%以下であると、研磨用複合材に十分な摺動性、弾力性、導電性、熱伝導性、耐食性を付与することができず、平坦な研磨面を得ることができない。また、添加量が約40体積%以上になると母材との密着性が悪くなり、研磨用複合材の機械的強度が低下する。その結果、研磨時に研磨用複合材から炭素繊維や砥粒の脱落が発生し、研磨用複合材及び被加工物の品質低下を招いてしまう。

研磨用複合材が切削工具材料の形態を取る場合、炭素繊維の添加量としては、約2~約15体積%が好ましく、約2~約10体積%がより好ましい。添加量が約2体積%以下であると、研磨用複合材に十分な導電性を付与することができず、ワイヤーカット放電加工ができない。また、添加量が約15体積%以上になると切削時の摩耗が大きくなり、またチッピングが発生しやすくなる。

研磨用複合材が基材表面にバインダーを使用して砥粒と炭素繊維を固着させたもの、あるいは不織布等からなる母材の表面に、バインダーを使用して砥粒と炭素繊維を固着させた形態を取る場合、炭素繊維の使用量は砥粒と炭素繊維との体積比が約1対0.5~約1対1程度となるようにするのが好ましい。

上記のように構成した本発明の研磨用複合材は、炭素繊維を添加することにより、 研磨用複合材に弾力性を付与し、被研磨物に過剰な負荷を与えることなく、研磨痕を 低減することができる。 被加工物の平坦化には、砥石の平坦性に加え、砥石と被加工物接触面内の圧力分布の均一性が求められる。嵩密度が低く、弾力性に富む炭素繊維、特に気相法炭素繊維を砥石に添加すると砥石の弾性率が大きくなり、研磨圧力を均一化することができ、被加工物面の均一な平坦化を可能とする。さらに過剰な圧力がかかった場合でも、変形による圧力緩和により研磨痕の深さを浅くしたり、数を少なくすることができる。さらに、摺動性、導電性、熱伝導性、耐食性を向上させることで、加工時の物理的、化学的要因の影響を低減することができるようになる効果を有する。

特にダイヤモンド砥粒を用いて半導体を研削、研磨する場合、大気中の酸素と摩擦 熱によるダイヤモンド砥粒の酸化を抑え、研磨材の寿命を延長することができるよう になる。

10

15

20

25

また、半導体ウェハの研磨や、研磨パッドのドレッシング時における研磨材の**砥粒** の脱落を抑えることができるようになる。

半導体ウェハの研磨においては、半導体ウェハと砥粒部分以外との摩擦抵抗を低減させ、被加工物である半導体ウェハの研磨ムラを抑え、表面を高平坦化することができ、発生する摩擦熱を放熱させて研磨焼けを低減することができる効果を発揮する。さらに、砥石形成時に優れた離型性を付与することができる研磨用複合材となる。面接触で研磨する砥石の場合、砥石の研磨面の平坦性は、研磨後の被加工物の平坦性に影響を及ぼす。したがって、いかに金型通りに砥石を抜き取るのかが重要になる。 砥石形成時の離型性を改善するには、離型剤等を使用することもできる。しかし、本発明の炭素繊維を用いた場合、砥石に摺動性を与え、その結果、優れた離型性と同時に研削、研磨時の砥粒部以外の摩擦抵抗を低減することができる。

また、砥石に導電性を付与し、研磨後の砥石膜厚を電気的に把握することができ、 砥石交換などの管理を行うことができる研磨用複合材となる。

連続研磨による生産を行う場合、一般に研磨時間で研磨量を制御し、平坦化しているため、研磨後の砥石膜厚を把握することは重要である。レーザや光では砥石の残膜量を把握することは難しい。しかし、本発明の炭素繊維を添加した砥石では、炭素繊維が高い導電性を有するため、砥粒、砥石に導電性が付与され、残膜量を電気抵抗で管理することができ、また、導電性を有する基板上に該砥石を設置することで全体が電気的導通となり、この基板の位置を導通検出手段を用いて検出することができ、基

板位置を制御手段を用いて制御することで常に同一の研磨環境を再現することができる。

さらに、研磨時に発生する摩擦熱による研磨焼けや砥粒の消耗を抑えるために、研磨時に水などの冷媒を供給する方法があるが、炭素繊維を砥石に添加するとさらに高い放熱、冷却の効果を得ることができるので、砥粒の消耗を抑えることが可能となる。 以上、被加工物を研削、研磨する場合について説明したが、本発明の複合研磨 材は、研磨パッドのドレッサーにも利用できる。

5

10

15

25

例えば、スラリーなどの浮遊砥粒方式による半導体ウェハの研磨では、ウェハ研磨と次のウェハ研磨の間に研磨パッドの清浄化を行う。例えば化学的機械的研磨では研磨パッドとして発泡ポリウレタンがよく用いられている。ウェハを研磨した後にパッドを電子顕微鏡で観察すると、パッド表面の凹部に砥粒や被加工物の削り屑が堆積したり、スラリーに含まれるエッチャントと呼ばれる添加剤の影響などにより凹部が閉塞されていることが観察される。凹部が閉塞すると研磨速度が低下したり、堆積した砥粒により研磨痕が増大するという問題がある。したがって、ウェハ研磨後にパッドをドレッシングして余分な砥粒を除去し、閉塞した凹部を回復する必要がある。しかし、パッド表面はスラリー中のエッチャントにより酸性またはアルカリ性であることが多く、そのためドレッサー表面は化学的に安定であることが望まれる。炭素繊維を砥石に添加することで酸やアルカリと接触する面積を減らすことができ、化学的に安定となって砥粒の脱落などを抑えることができる。

20 次に、本発明の研磨用複合材を使用した砥石や研削材、研磨材を使用して電子部品 を研削、研磨加工する方法について説明する。

電子部品の一例として半導体集積回路を例に挙げて説明すると、鏡面加工されたシリコンウエハの表面に絶縁層を形成し、その絶縁層の上にアルミニウム等の金属薄膜からなる回路パターンを形成する。近年の集積回路では高機能を負荷するため、絶縁層と回路パターンを複数層積層した多層集積回路が多用されている。回路パターンの形成は、導体薄膜表面に形成したフォトレジスト膜に回路パターンを露光により転写し、エッチングすることにより微細なパターンを形成している。そのため転写面の平坦性が確保されないと精密な回路パターンを形成することはできない。このような多層の半導体集積回路を形成する場合には、シリコンウエハの鏡面研磨をはじめとして、

層間絶縁膜や回路パターン形成用の金属薄膜も高精度に研磨して平坦性を確保する ことが重要となる。

本発明の電子部品の加工方法は、シリコンウエハをじめとする半導体の切断を含む 研削加工、研磨加工や、層間絶縁膜若しくは回路パターンとなる金属薄膜の研磨加工 が対象となる。これらの電子部品の加工方法において本発明の研磨用複合材を使用し た砥石や研削材、研磨材を使用すれば、デイッシングやシニングといった研磨ムラが 無く、微小キズや研磨痕の無い高度に平坦性を有する精密加工された加工面を得るこ とができる。

特に、本発明の砥石は多結晶シリコン、単結晶シリコンあるいはアモルファスシリ 10 コン等のシリコンの研削加工若しくは研磨加工に際して有用である。

実施例

5

15

以下に本発明について実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。なお、下記の例における各特性の測定方法は以下の通りである。

(1) BET比表面積

Quantachrome社製、NOVA1200を使用し、液体窒素温度における窒素の吸着等温線より、BET法およびBJH法を用いて算出した。なお、窒素の吸着量は相対圧力 (P/P_o) を0.01~1.0として測定した。

20 (2) ラマン散乱スペクトル

- (3) 表面電気抵抗
- 25 ダイヤモンドビト砥石#325/400にて平面研削仕上げした材料表面を4端子法で5 点測定し平均値を求めた。
 - (4) ワイヤーカット放電加工機(WEDM)
 - ファナック製 ROBOCUT lpha-OC
 - (5) 切削性能試験

工具形状: SNCN120308 被削材: 鉄系焼結合金(HRC 45)

V=150m/min f=0.15mm/rev d=0.5mm 切削長 1200m

摩耗量はフランク摩耗V_Rmaxで表示

5 (実施例1)

10

15

25

フェノール樹脂に平均粒径 0.5 μmの酸化セリウムを10体積%と、平均繊維径200 nm、アスペクト比100、BET比表面積が10 m²/g、doo2が0.339 nm、Id/Igが0.1で、中心部が中空で積層構造を有する気相法炭素繊維を30体積%混合し、金型温度160℃、成形圧力980.6 kPで15分間加圧成形して、直径50 mm、厚さ10 mmの砥石を作製した。研磨は絶縁膜を被覆したシリコンウェハに水を流しながら砥石に49 kPの荷重をかけて3分間行った。このとき、シリコンウエハ及び砥石は、相対速度が10 cm/secになるようにそれぞれ同方向に回転させながら行った。研磨速度は研磨前と研磨後の膜厚を光干渉式膜厚計で測定して求めた。研磨後の表面粗さは触針式粗さ計で計測した。研磨痕の測定は光学顕微鏡観察により実施した。

研磨速度300nm/min、表面粗さ2.0nmという実用上十分な研磨速度及び表面粗さを得ることができた。また、研磨面を光学顕微鏡で観察した結果、ウェハ表面に研磨痕が全く発生していないことを確認した。

20 (実施例2)

フェノール樹脂に平均粒径 0.5 μ m の酸化セリウムを 10 体積%と、平均繊維径 20 n m、アスペクト比 100、BET比表面積が 100 m²/g、d u o 2 が 0.3 4 1 n m、I d/I g が 0.2 で、中心部が中空で積層構造を有するある気相法炭素繊維を 30 体積%混合し、金型温度 160℃、成形圧力 980.6 k P で 15 分間加圧成形して、直径 50 m m、厚さ 10 m m の砥石を作製した。研磨は絶縁膜を被覆したシリコンウェハに水を流しながら砥石に 49 k P の荷重をかけて 3分間行った。このとき、シリコンウエハ及び砥石は、相対速度が 10 c m/s e c になるようにそれぞれ同方向に回転させながら行った。研磨速度は研磨前と研磨後の膜厚を光干渉式膜厚計で測定して求めた。研磨後の表面粗さは触針式粗さ計で計測した。研磨痕の測定は

光学顕微鏡観察により実施した。

研磨速度280nm/min、表面粗さ1.5nmという実用上十分な研磨速度及び表面粗さを得ることができた。また、研磨面を光学顕微鏡で観察した結果、ウェハ表面に研磨痕が全く発生していないことを確認した。

5 (比較例1)

10

20

25

フェノール樹脂に平均粒径0.5μmの酸化セリウムを10体積%混合し、金型温度160℃、成形圧力980.6kPで15分間加圧成形して、φ50mm、厚さ10mmの砥石を作製した。研磨は絶縁膜を被覆したシリコンウェハに水を流しながら砥石に49kPの荷重をかけて3分間行った。このとき、シリコンウエハ及び砥石は、相対速度が10cm/secになるようにそれぞれ同方向に回転させながら行った。研磨速度は研磨前と研磨後の膜厚を光干渉式膜厚計で測定して求めた。研磨後の表面粗さは触針式粗さ計で計測した。研磨痕の測定は光学顕微鏡観察により実施した。

研磨速度400nm/minという十分な研磨速度を得ることができたが、表面粗さは10.0nmまでしか至らなかった。また、研磨面を光学顕微鏡で観察した結果、

15 ウェハ表面に研磨痕が13個/cm²程度で発生していることを確認した。

(比較例2)

フェノール樹脂に平均粒径 0.5μmの酸化セリウムを10体積%と、平均繊維径20 nm、アスペクト比 2.BET比表面積が130 m²/g、d α α α 2 が 0.341 nm、Id/Igが0.2で、中心部が中空で積層構造を有するある気相法炭素繊維を30体積%混合し、金型温度160℃、成形圧力980.6 kPで15分間加圧成形して、直径50 mm、厚さ10 mmの砥石を作製した。研磨は絶縁膜を被覆したシリコンウェハに水を流しながら砥石に49 kPの荷重をかけて3分間行った。このとき、シリコンウエハ及び砥石は、相対速度が10 cm/secになるようにそれぞれ同方向に回転させながら行った。研磨速度は研磨前と研磨後の膜厚を光干渉式膜厚計で測定して求めた。研磨後の表面粗さは触針式粗さ計で計測した。研磨痕の測定は光学顕微鏡観察により実施した。

研磨速度370nm/minという十分な研磨速度を得ることができたが、表面粗さは8.5nmまでしか至らなかった。また、研磨面を光学顕微鏡で観察した結果、

ウェハ表面に研磨痕が10個/cm²程度で発生していることを確認した。

これら実施例及び比較例の加工結果を表1に示す。

次に、実施例1,実施例2及び比較例1について、金型から取り出す際の砥石の不 良率と摺動性を表1に併記する。

5 不良率とは、成形用金型から離型する際に破損した砥石や砥石表面の一部が剥がれて成形金型に付着したままとなったものの割合である。

砥石の摺動性はスラスト式摺動試験方法で評価した。20cm/secで回転させた砥石の上方から絶縁膜を被覆したシリコンウェハを147kPの荷重をかけて60分間押し当てた。試験後の砥石の摩耗量を測定して、摺動特性評価の指針とした。

表1

	実施例1	実施例2	比較例 1	比較例2
研磨速度(nm/min)	300	280	400	3 7 0
表面粗さ (nm)	2. 0	1. 5	0. 0	8. 5
研磨痕(個/cm²)	0	0	1 3	1 0
不良率 (%)	1	1	4 0	_
砥石摩耗量 (mg)	. 3 0	2 5	560	

表1に示すとおり、本発明による場合には実用的に支障のない研磨速度が得られる 上に、表面粗さも細かく研磨痕もない高精度の研磨加工が達成されることが判る。

これに対して炭素繊維を使用しない比較例1では、研磨速度は速いものの、表面粗さが粗く、研磨痕も発生していることが判る。また、比較例2に示すように、炭素繊維を使用してもその直径が細く、アスペクト比が小さい炭素繊維を使用した場合には、表面粗さが粗く、研磨痕も発生していることが判る。

また、砥石に炭素繊維を添加することにより、離型性が改善されることが分かる。 10 また、摩擦試験結果からも炭素繊維の添加により摺動性が改善され、砥石摩耗量の低 減効果が確認された。

(実施例3)

5

平均粒径 3 μ mの立方晶ボロンナイトライド 8 5 質量%と平均粒径 1 0 μ mのアルミニウム粉末を 1 5 質量%、アルミニウム粉末に対し 3 0 質量%の平均繊維径 1 5 0 n m、アスペクト比 6 7、B E T 比表面積が 1 3 m²/g、d oo₂が 0.3 3 9 n m、I d/I gが 0.1で、中心部が中空で積層構造を有するある気相法炭素繊維を、アセトンを添加して超硬ポールを用いて 3 時間湿式混合した。乾燥後、温度 1 4 5 0 ℃、圧力 5.5 G P a、1 時間の条件で焼結し φ 3 0 mm、厚さ 4 mmの研磨用複合体を得た。平面研削盤、ダイヤモンド砥石で厚みを調整し、ワイヤーカット放電加工機で切断し、工具研削盤を用いて 1 2.7 cmm×3.2 mmに仕上加工した。複合体の表面電気抵抗を測定し、焼結合金(硬度 H R C 4 5)を削る切削性能試験を実施した。(実施例 4)

実施例3と同じ立方晶ポロンナイトライド、アルミニウム粉末、気相法炭素繊維を用いて、質量比で、立方晶ポロンナイトライド90%、アルミニウム粉末10%、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して30%添加した以外は全て実施例3と同条件で複合体を作製し、測定、試験を行った。複合体はワイヤーカット放電加工機で切断可能であった。

(実施例5)

実施例3と同じ原料を用い、質量比で、立方晶ポロンナイトライド95%、アルミニウム粉末5%、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して30%添加した以外は全て実施例3と同条件で複合体を作製し、加工、測定、試験を行った。

10 (実施例6)

5

立方晶ボロンナイトライド、アルミニウム粉末の質量比は実施例3と同じ85:15とし、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して25質量%添加し、以下実施例3と同条件で複合体を得、測定、試験を行った。

(実施例7)

15 立方晶ボロンナイトライド、アルミニウム粉末の質量比は実施例4と同じ90:1 0とし、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して50質量%添加し、以下実施例3 と同条件で複合体を得、測定、試験を行った。

(参考例1)

立方晶ポロンナイトライド、アルミニウム粉末の質量比は実施例3と同じ85:1 20 5とし、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して20質量%添加し、以下実施例3 と同条件で複合体を得、測定、試験を行った。ワイヤーカット放電加工機では切断で きなかった。

(参考例2)

立方晶ボロンナイトライド、アルミニウム粉末の質量比は実施例4と同じ90:1 0とし、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して20質量%添加し、以下実施例3 と同条件で複合体を得、測定、試験を行った。ワイヤーカット放電加工機では切断で きなかった。

(参考例3)

立方晶ポロンナイトライド、アルミニウム粉末の質量比は実施例5と同じ95:5

とし、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して20質量%添加し、以下実施例3と同条件で複合体を得、測定、試験を行った。ワイヤーカット放電加工機では切断できなかった。

(参考例4)

5 立方晶ボロンナイトライド、アルミニウム粉末の質量比は実施例5と同じ95:5 とし、炭素繊維の添加量をアルミニウムに対して100質量%添加し、以下実施例3 と同条件で複合体を得、測定、試験を行った。ワイヤーカット放電加工機では切断で きたが、切削性能試験において工具は欠損した。

(比較例3)

10 市販のアルミニウム化合物を結合材とする立方晶ボロンナイトライド工具で測定、 試験を行った。

表2

	砥粒	£	 I 材		母材に占める
	сви	AlN	AlB2	炭素繊維	炭素繊維の割合
	To the	肝磨複合体	体積%		
実施例3	69	15	9	7	22.5
実施例4	79	10	6	·5	23.8
実施例 5	89	5	3	3	27.3
実施例 6	70	15	9	6	20.0
実施例7	80	8	4	8	40.0
参考例1	71	15	9	5	17.2
参考例2	80	11	6	3	15.0
参考例3	90	5	3.5	1.5	15.0
参考例4	84	5	3	8	50.0
比較例3	86	9	5 .	0	0

	複合体の	WEDM での	切削性能
	電気抵抗	カット可否	VB 摩耗
	Ω/□		20
実施例3	1.8×10°	可	0.28
実施例4	2.8×10⁰	可	0.25
実施例 5	2.4×10 ⁻¹	可	0.23
実施例 6	8.5×10°	可	0.22
実施例7	5×10^{-2}	可	0.29
参考例1	2.4×10^3	否	0.26
参考例 2	1.2×10 ⁴	否	0.22
参考例3	10⁵以上	否	0.21
参考例 4	2×10 ⁻²	可	0.42
比較例3	107以上.	否	0.35

*WEDM: ワイヤーカット放電加工機 機種:FANUC ROBOCUT α-0C

*切削テスト: 被削材 鉄系焼結合金 (HRC45) Y=150m/min f=0.15mm/rev

d=0.5mm 切削長 1200m

*電気抵抗: 表面電気抵抗 4端子法にて測定

産業上の利用可能性

15

20

本発明の研磨用複合材によれば、炭素繊維を添加することにより研削材や研磨材、切削材に摺動性、弾力性、導電性、熱伝導性、耐食性を付与することができ、加工時の物理的、化学的要因の影響を低減することができるので、研削、研磨材においては摩擦抵抗を低減させ、研磨ムラを抑えて被研磨面を高平坦化させ、キズや研磨痕の無い高精度の研削若しくは研磨加工が可能となる。また、研削、研磨加工時の砥粒の脱落を抑え、研磨痕の発生を抑制すると同時に砥粒の後処理の負担を軽減させ、寿命の長い研削材や研磨材を提供することができる。

さらに、本発明の研磨用複合材を使用すれば、砥石形成時に優れた離型性を付与す 10 ることができる。

また、砥石、工具に導電性を付与し、研磨後の砥石膜厚を電気的に把握することができ、砥石交換などの管理を行うことができる。工具加工においては絶縁性砥粒の含有率が高くても、ワイヤーカット放電加工機による切断が可能であり、経済的で能率的な加工が行える。さらに、高い放熱、冷却の効果を得ることができるので、砥粒の消耗を抑えることが可能となる。

本発明の電子部品の加工方法によれば、半導体基板や電子デバイスを構成する層間 絶縁膜や回路パターンを精度良く、しかも高能率に加工することが可能となる。特に、 多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコンを研削、研磨 するシリコンの加工において効果を発揮することができる。また、本発明の複合研磨 材は、研磨パッドのドレッサーにも利用できる。

特許請求の範囲

- 1. 外径が約2~約500nm、アスペクト比が約5~約15000で中 心部に中空構造を有する多層構造の炭素繊維と砥粒と母材とを含む研磨用複合材。
- 2. 炭素繊維のBET比表面積が約4m²/g以上である請求の範囲1に記載の研磨用複合材。

5

20

- 3. 炭素繊維のX線回折における炭素(002)面の面間隔(d a o 2)が約0.345 n m以下である請求の範囲1に記載の研磨用複合材。
- 4. 炭素繊維のラマン散乱スペクトルにおける1341~1349cm⁻¹ のバンドのピーク高さ(Id)と1570~1578cm⁻¹のバンドのピーク高さ(Ig)が約1.5以下である請求の範囲1に記載の研磨用複合材。
 - 5. 炭素繊維が、分岐状気相法炭素繊維を含む炭素繊維である請求の範囲 1に記載の研磨用複合材。
- 6. 炭素繊維が、その結晶内に約0.01〜約5質量%のホウ素を含有す 15 る請求の範囲1に記載の研磨用複合材。
 - 7. 炭素繊維が、研磨用複合材中に約2~約40体積%含有されてなる請求の範囲1に記載の研磨用複合材。
 - 8. 砥粒が、酸化セリウム、酸化ケイ素、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、ボロンナイトライド、酸化ジルコニウム、ダイヤモンド、及びサファイヤーから選ばれる少なくとも1種の材料である請求の範囲1に記載の研磨用複合材。
 - 9. 母材が、樹脂、メタル、セラミックスから選ばれる少なくとも1種の 材料である請求の範囲1に記載の研磨用複合材。
- 10. 樹脂が、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、エポキン樹脂、シアネートエステル樹脂、及びベンゾオキサジン樹脂から選ばれる少なくとも1種を含む樹脂である請求の範囲9に記載の研磨用複合材。
 - 11. 請求の範囲1に記載の研磨用複合材を成形加工してなる砥石。
 - 12. 請求の範囲1に記載の研磨用複合材を用いた研削材料。
 - 13. 請求の範囲1に記載の研磨用複合材を用いた研磨材料

- 請求の範囲」に記載の研磨用複合材を用いた切削工具材料。 14.
- 15. 炭素繊維が、母材中に約20~約45体積%含有する請求の範囲1 4に記載の切削工具材料。
- 請求の範囲14に記載の切削工具材料を用いたワイヤーカット放電 5 加工用材料。
 - 17. 請求の範囲14に記載の切削工具材料を用いるワイヤーカット放電加 工方法。
 - 18. 請求の範囲17に記載のワイヤーカット放電加工方法を用いた切削工 具の製造方法。 19.
- 10 請求の範囲1に記載の研磨用複合材を用いて、半導体、層間絶縁膜、 及び配線材料から選ばれるし少なくも1種を研削する工程を含む電子部品の製造方法。
 - 請求の範囲1に記載の研磨用複合材を用いて、半導体、層間絶縁膜、 及び配線材料から選ばれるし少なくも1種を研磨する工程を含む電子部品の製造方法。
- 半導体が、多結晶シリコン、単結晶シリコン、及びアモルファスシ リコンから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲19または20に記載の電子部 15

要約書

外径が約2~約500nm、アスペクト比が約5~約15000で中心部に中空構造を有する多層構造の炭素繊維と砥粒と母材とを含む研磨用複合材。前記炭素 繊維は、そのBET比表面積が約4m²/g以上、X線回折における炭素 (002)面の面間隔 (dauz)が約0.345nm以下、及びラマン散乱スペクトルにおける1341~1349cm のパンドのピーク高さ (Id)と1570~1578cm のパンドのピーク高さ (Ig)の比 (Id/Ig)が約1.5以下であることが好ましい。さらに、炭素繊維は、分岐状気相法炭素繊維を含む炭素繊維であり、その結晶内に約0.01~約5質量%のホウ素を含有し、研磨用複合材中に約2~約40体積%含有されることがさらに好ましい。このような研磨複合材を用いることにより、高精度の研削若しくは研磨加工が可能となり、また、切削工具材料においては、より高速、高能率切削が実現でき、ワイヤーカット放電加工が可能となる。